

REMARKS

Claim 1-7 are pending and stand rejected. Specifically, the Office maintains obviousness rejection of claims 1-7 over Patent No. 6,719,852 B2 to Oshima et al. ("Oshima"), in view of WO 02-07902 to Dupart et al. ("Dupart") and further in view of Patent No. 4,243,434 to Hartley et al. ("Hartley"). The rejection should be reconsidered and withdrawn in view of the amendments made herein and the remarks that follow.

The specification, as originally filed, discloses a finish treatment by forming a conversion coating including "a solution of inorganic salt and organic acid which contains trivalent chromium and silica as main ingredients." See paragraph bridging pages 8 and 9. Because a solution containing inorganic salt, organic acid containing trivalent chromium and silica is inherently transparent, the specification has been amended to recite a "transparent" chromate coating. See attached partial translation of Japanese Patent No. 8-983 (1996) which states that a film of "trivalent chrome, silica and phosphoric acid is very transparent, the coating is transparent and colorless" at page 3, right column, lines 42-44. Similarly, the claims have been amended to recite a "transparent" chromate coating. No new matter has been added. Entry of the amendment and reconsideration on the merits are respectfully requested.

Chromate coatings are typically applied as conversion coating to passivate substrates containing aluminum, zinc, cadmium, copper, silver and to slow corrosion of the substrate. Conventional techniques includes conversion coating with hexavalent chromium. Adverse toxicological and environmental effects of hexavalent chromium have caused the industry to seek less toxic alternatives. One such alternative is trivalent chromium. Trivalent chromium, however, does not inhibit oxidation as effectively as the hexavalent chromium. The claimed

invention addresses this deficiency by providing a unique combination of two trivalent chromate layers: a black chromate layer coated by a transparent chromate layer.

The black coating is formed in an organic salt solution containing trivalent chromium and iron components as main ingredients. The transparent chromate coating is formed in a solution of inorganic salt and organic acid containing trivalent chromium and silica. The layers have substantially similar composition and are deposited independently of each other.

The transparent chromate coating prevents formation of red rust (ferric oxide) by preventing the iron components from being deposited on the surface thereof. On the other hand, since the double chromate coating improves the corrosion resistance properties by staving off water, the iron components will be changed to black rust (ferrous oxide). Consequently, the claimed embodiments of double chromate coating provide a black coating with improved corrosion resistance and lasting color luster.

The references fail to render claims 1-7 unpatentable because the references, taken individually or in combination, fail to disclose or suggest forming two chromate layers on the substrate (*i.e.*, a black chromate coating and a transparent chromate coating). Specifically, the independent claims have been amended to recite:

- Claim 1: “forming a black coating on the rinsed metal part . . . [and] forming a transparent conversion chromate coating”
- Claim 2: “forming a black coating on the rinsed coated metal part . . . [and] forming a transparent conversion coating”
- Claim 4: “forming a black chromate coating; and treating the black chromate surface with an inorganic salt and organic acid solution having trivalent chromium and silica to form a transparent chromate coating layer thereon.”

- Claim 7: “forming a black chromate coating; and treating the black chromate surface with an inorganic salt and organic acid solution having trivalent chromium and silica to form a second chromate coating, wherein the second chromate coating is transparent.”

The primary reference to Oshima is directed to a processing solution for forming a conversion coating free of hexavalent chromium. At the paragraph bridging columns 2 and 3, Oshima discloses a solution for forming a trivalent chromate film on a zinc or a zinc alloy plating. Oshima does not disclose nor suggest forming a black chromate coating, much less, forming a black chromate coating and a transparent chromate coating.

The reference to Dupart fails to cure Oshima’s deficiencies. Duprat is directed to a two-layer anticorrosive coating composition. (See Page 1.) At the paragraph bridging pages 4 and 5, Dupart discloses treating a zinc alloy substrate with a trivalent chromium solution, followed by a treatment of the alloy with a suspension of organic polymers, anticorrosive metal oxides and black pigments. At the sections cited by the Examiner (*i.e.*, page 6-8 of the translation), the reference discloses compositions containing trivalent chromium only for forming the first of the two layers. Thus, the second layer of Dupart is void of chromium and fails to render the claims unpatentable for at least this reason.

Moreover, Dupart discloses a second coating which may be an acrylic polymer having properties of paint. Because the first layer contains chromium and the second layer is an acrylic polymer the bond between them will be weak and subject to layer separation. Once the bond fails, the ferrite components of the lower layer will oxidize forming red rust and denigrating the black luster of the coating. In contrast, since Applicant’s claims are directed to two layers with substantially similar compositions, the bond between the layers is not susceptible to the separation problem of Dupart and the black luster remains indefinitely.

Finally, Hartley discloses coating metal tools with a chromium-containing solution. Hartley teaches using chromium trioxide to inhibit an acid phosphoric binder from reacting with the underlying metallic substrate. Hartley fails to disclose or suggest forming a black chromate coating having trivalent chromium, much less, combining the black chromate coating with a layer of transparent chromate coating.

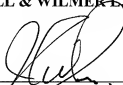
Because the references, taken individually or in combination, fail to disclose or suggest each and every element of independent claims 1, 2, 4 and 7, the obviousness rejection should be reconsidered and withdrawn. Claims 3 and 5-6 depend from an otherwise patentable independent claim and are deemed patentable at least by the virtue of this dependence. Accordingly, additional reasons for patentability of claims 3 and 5-6 will not be proffered. Reconsideration and withdrawal of the obviousness rejection are respectfully requested.

Having addressed the rejections of the pending Office Action, Applicant respectfully submit that the application is now in condition for allowance and respectfully solicits a notice to this effect.

If any issues remain that can be readily resolved through a telephonic interview, the Examiner is kindly invited to contact the undersigned directly.

Very truly yours,

SNELL & WILMER L.L.P.



Joseph W. Price
Registration No. 25,124
600 Anton Boulevard, Suite 1400
Costa Mesa, California 92626-7689
Telephone: (714) 427-7420
Facsimile: (714) 427-7799

Translation

Japanese Patent 1996-983

(Page 3, Left column, Line 48 to right column, Line 2)

又、金属イオンによっては、クロメート皮膜に白や有色の色調を与えることもできる。クロメート皮膜が三価クロムで構成されており、無色透明であるため得られる色調は美麗なものが得られやすい。

Furthermore, according to the metal ions, it is possible to give colors including white to the chromate coating. Since the chromate coating is made of the trivalent chrome and transparent and colorless, the color tone is likely to be beautiful.

(Page 3, Right column, Line 42 to 44)

無色透明化のメカニズムは、皮膜が三価クロム主体であること、及び三価クロムとシリカおよびリン酸からなる皮膜が透明度の高い皮膜であるためである。

Since the chromate coating is mainly made from the trivalent chrome and the film made from the trivalent chrome, silica, and phosphoric acid is very transparent, the coating is transparent and colorless.

(51) Int.Cl.
C 23 C 22/30

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

発明の教2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願昭62-48819

(22) 出願日 昭和62年(1987)3月5日

(65) 公開番号 特願昭63-218279

(43) 公開日 昭和63年(1988)9月12日

(71) 出願人 999999999

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2-6-3

(72) 発明者 斉藤 勝士

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(72) 発明者 宮内 優二郎

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 吉島 章

審査官 奥井 正樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れたクロメート処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$ が0.7~0.98の水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含む酸性水溶液を金属表面に塗布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法。

【請求項2】 $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$ が0.7~0.98の水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物としてシリカゾル、無機アニオンとしてリン酸もしくは縮合リン酸イオンを使用する特許請求の範囲第1項記載の耐食性に優れたクロメート処理方法。

【請求項3】 $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$ が0.7~0.98の水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含む且つ、2価以上の金属イオンを含有する酸性水溶液を金属表面に塗布したのち、乾燥することを特徴と

する耐食性に優れたクロメート処理方法。

【請求項4】 金属イオンとして、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 F^{2+} 、 Sn^{2+} の一種以上を含む特許請求の範囲第3項記載の耐食性に優れたクロメート処理方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は亜鉛もしくは亜鉛合金メッキ鋼板、アルミメッキ鋼板の耐食性に優れたクロメート処理方法に関するものである。

(従来技術)

クロメート処理は亜鉛メッキ鋼板、アルミメッキ鋼板の腐食防止および塗装下地処理として広く使われている。特に近年は材料価格の値上り分を製品コスト内で抑える必要がある、従来塗装部品として使われている部品

3

を、耐食性の表面処理鋼板に替へ、無塗装化する動きが活発である。従って、従来のクロメートの使命であった製造からユーザーまでの一次防錆的なものから、ユーザー後の高耐食性までも要求されている。鉄鋼メーカーはこの要求に対して、種々の工夫したクロメートを開発しクロメートの付着量を上げ提供してきた。しかしながら、塗装省略用途に最も重要な事は外観にある。従来のクロメートでは必ずしも高耐食性を確保しながら均一な色調、むらのない外観を得ることが出来ず、家電等のユーザーから、より高級感のある高耐食性クロメートが要求されている。本発明はこのような目的に即したクロメートの処理方法を提供するものである。

均一外観は無色で透明度の良いものに得られやすく、この種のクロメート製品としては、ニクロムメッキと呼ばれるクロメート処理電気亜鉛メッキがある。この方法は光沢のある電気亜鉛メッキを無水クロム酸/硫酸/硝酸を主成分とするエッチング性のクロメート浴中に浸漬して、有色のクロメート被膜を形成させ水洗したのち、アルカリ溶液中に浸漬して、可溶性のクロメート成分 (Cr^{3+} 主体の有色被膜成分) を除いて無色化したものである。ニクロムメッキは外観が優れているが Cr^{3+} が少ない耐食性が不充分である。

クロメート処理には大きく分けて、クロメート処理後水洗するエッチングクロメート、電解後水洗する電解クロメートおよび塗布後加熱硬化する塗布型クロメートがある。これらの内、塗布型クロメートは設備が簡単で、排水や水処理が軽減される利点があり、且つ品質的に優れているため、連続メッキラインのクロメート処理として主流になっている。

公知の技術としては、シリカゾルとクロム酸の水溶液を用いる特公明42-14030号、シリカ粉末と部分還元した水溶液を金属表面に塗布し乾燥する特開昭52-17340号および特開昭52-17341号、シリカの粒径を規定した特公昭61-1508号、ホワイトカーボンをを用いる特開昭53-92339号がある。これらの公知技術は保存又は輸送中の自腐防止としては優れているが、近年のクロメートに対する要求水準に対しては不満足である。

又、特公昭60-18751号に、無水クロム酸とケイ酸コロイドにピロリン酸を加えた処理液を、亜鉛メッキおよび合金処理したものに用いる塗布型のクロメート処理方法、特開昭57-174469号の、無水クロム酸とシリカゾルとリン酸およびコバルトイオンを含む水溶液を用いる、塗布型のクロメート処理方法が公開されている。しかしながら、これらの技術は水溶液中のクロム化合物が6価クロムで構成されているため、有色被膜が出来易く、外観の均一化が難しい問題点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は塗装省略用途を目的とした、外観の均一な無色系統の耐食性に優れたクロメート処理方法を提供するものである。これ迄のクロメート処理方法は耐食性重点

4

の観点から6価クロム例えば無水クロム酸 (CrO_3) を主成分とするクロメート処理液を用いて目的を達成してきた。三価クロム主体のものには耐食性が不足するため、還元率 ($\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$) は0~0.4で構成されている。しかしながら、今日のように出来るだけ低コストで品質の良い製品が強く求められ、塗装省略用途の後処理鋼板が脚光を浴びる時代である。塗装省略用途を目的とするものは、当然従来の塗装製品並の外観と耐久性が要求される。この意味で6価クロム主成分型のクロメート処理被膜は、6価クロムの着色度 (赤橙色〜ゴールド) のため、均一化に多大の努力が必要である。低コスト製品に対しては、製造ラインで大量に歩留り良く製造することが不可欠である。本発明は従来の6価クロム主成分型の処理浴から脱却し、3価クロム主成分型の無色の耐食性クロメート処理方法の開発に成功したものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は塗装省略用途に用いる、耐食性に優れた無色透明のクロメート処理方法を提供するのであり、以下の方法に要約できる。すなわち、

(1) $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$ が0.7~0.98の水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含む酸性水溶液を金属表面に塗布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法。

(2) $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$ が0.7~0.98の水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物としてシリカゾル、無機アニオンとしてリン酸もしくは重合リン酸イオンを使用する第1項記載の方法。

(3) $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$ が0.7~0.98の水溶性クロム化合物と無機コロイド化合物および無機アニオンを含み且つ、2価以上の金属イオンを含有する酸性水溶液を金属表面に塗布したのち、乾燥することを特徴とする耐食性に優れたクロメート処理方法。

(4) 金属イオンとして、 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} の一種以上を含む第3項記載の方法である。

即ち、クロム化合物、無機コロイド化合物および無機アニオンで構成されるが、又は更に前記のものに2価以上の金属イオンを含有させて構成される酸性水溶液を、金属表面に塗布したのち乾燥するものである。クロム化合物は3価のクロムを主成分とする。本発明浴では、著しく耐食性を低下させることなく6価クロムを減少させることが出来る、還元率 (水溶液中の $\text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$) の割合) の増加に伴い、無色の被膜を得ることが出来る。好ましい範囲は還元率が0.7~0.98である。0.7以上で殆んど無色化するが、0.98では殆んど下地のメッキ金属の色調となり、均一の皮膜を簡単に得ることが出来る。耐食性はJIS Z 2371規定の塩水噴霧試験の連続法で評価し、電気亜鉛メッキ鋼板に処理した場合、72時間まで白錆の発生を認めなかった。

クロム化合物の供給は次の方法を用いる。

1) 高濃度の無水クロム酸水溶液に無機アニオンを加え、有機還元剤、無機還元剤を少量づつ加えて、3価クロムイオンを得る方法。還元剤としてはでん粉、糖類、アルコール、ヒドラジン等の有機還元剤、次亜リン酸、亜リン酸、チオ硫酸、亜硫酸等の無機還元剤を用いる。

2) 3価クロム化合物を加える方法。3価クロムはリン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、有機酸塩を水溶化して用いる。

クロム化合物だけでは高耐食性の無色透明なクロメートには至らず、無機コロイド化合物と無機アニオンが必要である。無機コロイドとしては、シリカゾルが好ましいが、アルミナゾル、チタン化合物ゾル、ジルコニャゾルでもシリカゾルに近い品質が得られる。これらの化合物を混合させても良い。

添加量としては、全クロムイオンを無水クロム酸 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 換算に対して0.5~3.0が好ましい。3を超えると、密着加工性に於て劣化の傾向が見られるためである。無機アニオンとしてはリン酸イオン、縮合リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、フッ素イオン、フッ素錯イオンが使用される。特にリン酸および縮合リン酸イオンが優れている。

縮合リン酸化合物は、Pが2個以上結合した $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_4\text{O}_{13}^{4-}$, $\text{P}_5\text{O}_{16}^{3-}$ のポリリン酸と言われる酸や、2個以上の金属塩即ち、アルカリ土類金属塩例えばカルシウム塩、マグネシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩やその他の金属塩 (Al^{3+} , Zn^{2+} , F^- , e^- , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{4+}) である。又、金属イオンはリン酸、もしくはポリリン酸、もしくはクロメート浴に、酸化物、水酸化物、炭酸塩の形で加えて溶解しても良い。有機化合物とリン酸の結合したフイテン酸類も本発明に含まれる。無機アニオンの添加量はクロム付着量、色調によって異なるが、好ましくは全クロムイオンの無水クロム酸 (Cr_2O_7) 換算に対してリン酸イオン、縮合リン酸イオンの場合1~3である。他の硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンは0.05~1.0が好ましい。無機アニオンの量が多すぎるとクロメート被膜が水に溶解し易くなり、吸着、耐食不良、経時による色調変化、処理時のメッキとの反応むらが生ずる。少なすぎると耐食性が低下し、無色透明の被膜が得られ難くなる。

次に金属イオンについて述べる。本発明に用いる金属イオンは、2個以上の金属イオン、例えば Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{4+} 等である。添加量は目的に応じて異なるが、無機アニオンとの比がモル比で1以下が好ましい。1モル以上では沈澱が生ずるためである。添加金属の効果は、得られるクロメート皮膜の水に対する不溶解化度を高め、より高度の耐食性を与える。又、金属イオンによっては、クロメート皮膜に白や有色の色調を生ずることも出来る。クロメート皮膜が3価クロムで構成されて

おり、無色透明であるため得られる色調は美麗なものが得られ易い。

金属イオンの供給方法は、無機アニオンの塩や酸化物、水酸化物、炭酸塩、金属から溶解させる方法が採用できる。

クロメートの付着量としては、目的の外観、耐食性から決められる。一般的には全Cr付着量として20~100mg/ m^2 、望ましくは外観と耐食性のバランスが良い30~60mg/ m^2 が適当である。塗布の方法は、従来行われている方法で可能である。例えばロールコーター法、絞りロール法、エアースナイフ法、バーコート法、流し熱めり、ミスト法等がある。乾燥は公知の方法、例えば熱風乾燥、ガスもしくは電気加熱、赤外線加熱法等を用い、板温60℃以上で焼付けるのが望ましい。

本発明は次の方法に含まれる。

対象となるメッキ鋼板として、電気亜鉛メッキ鋼板および電気亜鉛合金メッキ鋼板、例えばNi-Zn, Fe-Zn, Co-Zn, Zn-Sn等の合金メッキ、溶融メッキ鋼板では溶融亜鉛メッキ鋼板、溶融亜鉛合金メッキ鋼板、例えばZn-Al, Zn-Fe, Zn-Mg等の合金メッキ鋼板、溶融Alミメッキ鋼板、ターメッキ鋼板を用いることができる。

本発明を用いて各種メッキ鋼板をクロメート処理後、薄い有機被膜や無機皮膜を被覆するケースも本発明に含まれる。

(作用)

本発明の特徴である3価クロムを主体とするクロメート被膜の耐食性および無色透明化の作用について以下述べる。

本発明においては、酸性および6価クロムが少い溶組成のため、メッキ表面と塗布液間で化学反応が生じ易く、メッキの溶解に伴う界面のpH上昇によって難溶性の被膜を下層に形成する。上層にはクロムと無機アニオンおよびシリカからなる皮膜が、加熱により重合化して被膜を形成する。特に無機アニオンとしてリン酸を用いると、リン酸とシリカおよびクロム酸化物が配位結合し、耐食性に優れた無機皮膜を形成する。塩水噴霧試験の如き環境にさらされると、外部から腐食イオン (塩素イオン、水、酸素) が侵入するが、メッキ表面に形成した皮膜は、これらのイオンの遮断皮膜として作用し、侵入したイオンを吸着、腐食した亜鉛イオンをリン酸塩で固定化し封鎖する。

無色透明化のメカニズムは、皮膜が3価クロム主体であること、及び3価クロムとシリカおよびリン酸からなる皮膜が透明度の高い皮膜であるためである。

第1図は、でん粉を用いたクロム酸還元剤、還元率の異なるクロメート浴 (組成 $\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{PO}_4 = 50/100/50\text{g/l}$) を、電気亜鉛メッキ鋼板にナチュラールコーターにて塗布し、熱風にて板温60℃で焼付乾燥して得た、クロメート処理電気亜鉛メッキ鋼板の還元率と外観の関係を示したものである。図中の曲線 (1) は黄色色 (Y

1)、(2)は白色度(W)との関係を示したものである。YI、Wは、JIS Z 8721で規定されたスペクトルの三刺激値を色差計を用いて測定し、 $YI=100 \cdot (1.28X-1.06Z)/Y$ 、 $W=100 - [(100-Y)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$ で計算したものである。YI値の数値が大きいほど黄色、W値の数値が大きいほど白いことを意味する。

第1図から明らかな如く、クロムの還元率が高い(3個クロム比が多い)ほど黄色度の低い、W値の大きい白い外観のクロメート処理亜鉛メッキ鋼板が得られる。特に還元率が0.7以上で急激に無色化する。還元率が高い0.7以上の皮膜は付着量を上げて無色であるが、還元率の低いクロメート浴の場合、付着量増に伴い着色とする。耐食性に関しては第1図の全試料が塩水噴霧試験72時間で白錆発生なく良好であった。

(実施例)

実施例1

無水クロム酸350g、濃リン酸35g、水750gの水溶液[A]を造粒別に第1表に示すでん粉と水のスラリーを作成し、それぞれを90℃に加熱した。水溶液[A]にでん粉スラリーを少量づつ加えて反応させ、10時間後Cr⁶⁺およびCr³⁺を分析し、第1表に示す還元率を有するクロメート浴を得た。

得られた浴を無水クロム酸(CrO₃)換算で35gになるように分取し、これにシリカゾルをSiO₂として70gおよび水を加えて、CrO₃(CrO₃換算の還元したクロメート浴)/1h PO₄/SiO₂=35/45/70g/lの組成の処理液を得た。

この処理液をナチュラルコートを用いて電気亜鉛メッキ鋼板(目付量20g/m²)に塗布したのち、200℃の熱風で板温60℃に加熱乾燥しクロメート処理メッキ鋼板を得た。

評価は外観として目視による均一性、色差計で黄色度(YI値)、白色度(W値)を測定した。付着量は全付着量Crを蛍光X線で測定した。耐食性は平板のエッジを密ロウでシールしたのち、塩水噴霧試験72時間実施し発生した白錆等の評価を面積率で目視評価した。

No.1~3は6個クロム比の高いクロメート浴成分で構成され、Cr付着量が50mg/m²以上ではYI値、W値共に、本発明のNo.4~9に比べ高く有色である。No.1はエッチング力が強く反応面が生じていた。No.4~7は本発明の全Cr付着量が50mg/m²近傍の結果、No.8,9はCr付着量75,90mg/m²の例である。いずれも外観が無色透明で光沢があり、耐食性についても耐食クロメートの品質を備えている。

実施例2

実施例1のNo.4,5および6の条件の内、第2表に示した無機コロイド化合物を含有させたクロメート浴を同様処理して評価した。結果を第2表に示す。

No.10~14は、還元率0.7のクロメート浴に無機コロイ

ドとしてコロイダルチタン、コロイダルジルコニア、硫酸ジルコニウム、重リン酸アルミニウムを加えたもので、いずれも無色の光沢外観を得た。耐食性も良好であった。No.12はシリカを含まない浴であるが、品質は良かったが浴の粘度が上がり、濃度を1/2に稀釈して処理する必要があった。No.15~16は、還元率0.8,0.9の浴にコロイダルチタンを加えて処理したもので品質は外観、耐食性いずれも良好の結果を得た。

実施例3

第3表に示す3個および6個のクロム化合物、および金属化合物と無機アニオン、およびシリカゾル構成されるクロメート液を、実施例1と同様に処理して試料を作成したのち評価し、第3表の如き結果を得た。

本実施例は3個のクロムの供給を、リン酸クロム(CrPO₄)およびフッ化クロム(CrF₃)として造粒したものである。No.17は、6個クロムとして無水クロム酸(CrO₃)を加え還元率を0.9としたもので、無色で耐食性のあるクロメート皮膜を得た。No.18は、No.17にCa²⁺を加えたもの、No.19は、Ni²⁺およびCrO₃を加えた浴の例でいずれも無色の外観を得た。又、No.20は無機アニオンとしてポリリン酸(縮合リン酸)を加えた例である。

No.21~23はCr⁶⁺化合物として、フッ化クロムを用いた本実施例である。No.21は、No.17のCr⁶⁺化合物をCrPO₄からフッ化クロム(CrF₃)に変えたものであり、No.22はNo.21に更にMg²⁺を加えたもの、No.23は、No.22のリン酸をポリリン酸に変えた浴で処理したものである。いずれも無色の耐食性の優れたクロメート処理メッキ鋼板を得た。

実施例4

実施例1、No.7の条件浴にMgO, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, Zn(OH)₂, CoCO₃, SnCO₃を別々に5g/l加えた浴を作成し、同条件で電気亜鉛メッキ鋼板に処理した。得られたクロメート処理メッキ鋼板は、YI値が9.0以下、W値70以上の無色の皮膜で、耐食性についても塩水噴霧試験72時間で白錆の発生を認めなかった。

実施例5

実施例1のNo.4の条件でメッキ鋼板として、Al-Siの溶融アルミ合金メッキ鋼板、通常レベルの溶融亜鉛メッキ鋼板、5%Al-Znの溶融金属メッキ鋼板および電気メッキ鋼板として12%Ni-Zn合金メッキ鋼板、20%Fe-Zn合金メッキ鋼板に処理した。メッキ量は厚みとして溶融系が10μm、電気メッキは3μmで行った。いずれも殆ど無処理板の黄色度差(処理前後のYI値)が1.0以下の無色のクロメート処理メッキ鋼板を得た。

(発明の効果)

本発明は前述した如く塗装省略鋼板として、品質を維持しながら低コスト製品を供給する目的に合致するものであり、家電製品、自動車等の製品の低コスト化に貢献する。又、無色透明の皮膜の特性を利用することにより、色調の変化を恐れる各種の着色鋼板の後処理技術と

しても効果は期待できる。

* 寄型の皮膜であり、無公害で耐食性のある化成処理とし、更に6価クロム主成分型の従来クロメートに比べ低公害* 1 での価値がある。

第 1 表

テストNo.	区分	浴組成(g/l)				還元率	Cr付着量 (mg/m ²)	均一性	YI	W	耐食性 (SST72hrs (%))
		CrO ₃	H ₂ PO ₄	でん粉	シリカ						
1	比較例	35	35	0	70	0	51	不均一	15	64	0
2	〃	〃	〃	1.8	〃	0.2	50	〃	7	64	0
3	〃	〃	〃	3.5	〃	0.4	52	均一	-2	64.5	0
4	本発明の良好例	〃	〃	6.4	〃	0.7	50	均一光沢外観	-7	68.1	0
5	〃	〃	〃	7.3	〃	0.8	49	〃	-8	68.5	0
6	〃	〃	〃	8.2	〃	0.9	53	〃	-9	69.0	0
7	〃	〃	〃	9.2	〃	0.98	54	〃	-9.5	70.0	0
8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	75	〃	-9.0	70.0	0
9	〃	〃	〃	〃	〃	〃	90	〃	-8.7	69.2	0

第 2 表

No.	本区分	浴組成(g/l)					還元率	Cr付着量 mg/m ²	YI	W	SST72hrs 経 (%)	
		CrO ₃	H ₂ PO ₄	でん粉	無機コロイド							
					SiO ₂	他						
10	本発明	35		6.4	70	ZrO ₂	10	0.7	51	-7	68	0
11	〃	〃	〃	〃	〃	TiO ₂	10	〃	52	-7	68	0
12	〃	12.5	12.5	3.2	0	TiO ₂	70	〃	54	-8	69	0
13	〃	35	35	6.4	70	硫酸ジルコニウム	10	〃	51	-7	68	0
14	〃	〃	〃	〃	70	重リン酸アルミニウム	10	〃	52	-8	69	0
15	〃	〃	〃	7.3	70	TiO ₂	10	0.8	53	-9	69	0
16	〃	〃	〃	8.3	〃	〃	〃	0.9	53	-9	70	0

第 3 表

No.	区分	浴組成g/l					還元率	Cr付着量 (mg/㎡)	YI	W	SST, 72hr 経 (%)		
		Cr ⁶⁺ 化合物	CrO ₃	金属化合物	無機アニオン	SiO ₂							
17	本発明	CrPO ₄	60	5	0	H ₂ PO ₄	20	50	0.9	50	-9.6	69	0
18	〃	〃	5	CaO	5	〃	〃	〃	0.9	52	-10	69	0
19	〃	〃	10	NiCO ₃	5	〃	〃	〃	0.8	51	-9.2	68	0
20	〃	〃	〃	〃	〃	ポリリン酸	20	〃	0.8	52	-10	70	0
21	〃	CrF ₃	60	5	0	H ₂ PO ₄	25	70	0.9	53	-10	70	0
22	〃	〃	5	MgO	5	〃	〃	〃	〃	52	-10	70	0
23	〃	〃	5	〃	〃	ポリリン酸	10	〃	〃	52	-10	70	0

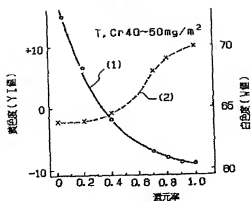
【図面の簡単な説明】

第1図は電気亜鉛メッキ鋼板を処理した、クロメート浴中の全CrとCr⁶⁺の割合（還元率）と色調の関係を示した

ものである。曲線（1）は黄色の尺度である黄色度曲線、（2）は白色度を示したものである。還元率が1に近いほどYI値の低い、W値の高い外観になる。特に0.7

以上で急激に改善される。

【第1図】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭62-20880 (J P, A)
 特開 昭53-115625 (J P, A)
 特開 昭54-142141 (J P, A)
 特開 昭52-69036 (J P, A)
 特開 昭50-158535 (J P, A)
 特開 昭53-92339 (J P, A)
 特開 昭57-174469 (J P, A)
 特公 昭45-31368 (J P, B 1)